



03 23

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

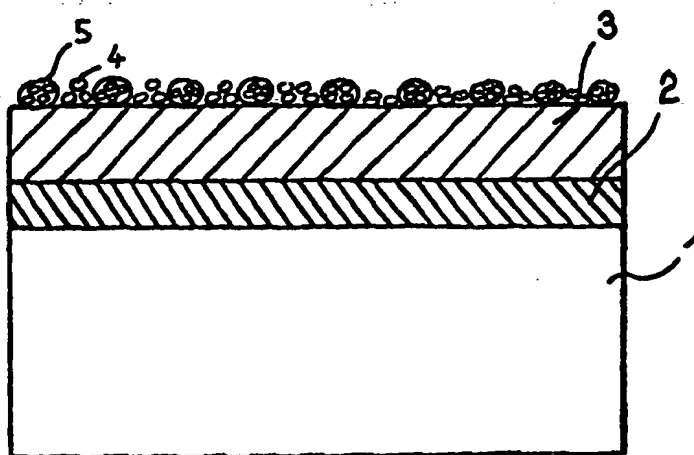
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 17/25, 17/00, 25/02, B01J 35/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/44954
			(43) Date de publication internationale: 10 septembre 1999 (10.09.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00511		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: 5 mars 1999 (05.03.99)		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(30) Données relatives à la priorité: 98/02676 5 mars 1998 (05.03.98) FR			
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TALPAERT, Xavier [FR/FR]; 46, avenue Simon Bolivar, F-75019 Paris (FR). SIMONET, Michel [FR/FR]; 2, rue Charles Peguy, F-94000 Creteil (FR). LEHAUT, Corinne [FR/FR]; 6, rue Pelée, F-75011 Paris (FR).			
(74) Mandataire: RENOUS CHAN, Véronique; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).			

(54) Title: SUBSTRATE WITH PHOTOCATALYTIC COATING

(54) Titre: SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE

(57) Abstract

The invention concerns a method for obtaining a substrate (1) provided with a coating (3) with photocatalytic properties, crystallised particles of an oxide of metal A with photocatalytic properties being incorporated in said coating by means of a mineral binder (5) comprising at least an oxide of metal B also having photocatalytic properties in crystallised form and optionally at least an oxide of metal M devoid of photocatalytic properties and/or at least a silicon compound such as silicon oxide SiO₂. It consists in depositing the coating (3) from liquid phase dispersions containing: said crystallised particles of metal A oxide; at least a precursor compound of the binder (5) of metal B oxide and optionally a precursor compound of metal M oxide and of the Si compound, in a relative proportion A(B + M + Si) by weight ranging between 60/40 and 40/60. The invention also concerns the resulting coated substrate and its various applications.



(57) Abrégé

L'invention a pour objet un procédé d'obtention d'un substrat (1) muni d'un revêtement (3) à propriétés photocatalytiques, des particules cristallisées (4) d'un oxyde d'un métal A à propriété photocatalytique étant incorporées audit revêtement à l'aide d'un liant minéral (5) comportant au moins un oxyde d'un métal B présentant également des propriétés photocatalytiques à l'état cristallisé et optionnellement au moins un oxyde d'un métal M dépourvu de propriétés photocatalytiques et/ou au moins un composé du silicium du type oxyde de silicium SiO₂. On dépose le revêtement (3) à partir de dispersions en phase liquide contenant: d'une part lesdites particules cristallisées (4) d'oxyde du métal A, d'autre part au moins un composé précurseur de l'oxyde du métal B du liant (5), et éventuellement un composé précurseur de l'oxyde du métal M et du composé de Si, dans une proportion relative A(B + M + Si) en poids comprise entre 60/40 et 40/60. L'invention concerne également le substrat ainsi revêtu et ses diverses applications.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE

5

La présente invention concerne des substrats munis d'un revêtement photocatalytique, le procédé d'obtention d'un tel revêtement et ses différentes applications.

10 Elle concerne plus particulièrement les revêtements comprenant des matériaux semi-conducteurs à base d'oxyde métallique, notamment d'oxyde de titane, qui sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques.

15 Les revêtements permettent ainsi de conférer de nouvelles fonctionnalités aux matériaux qu'ils recouvrent, notamment des propriétés anti-salissures, fongicides, bactéricides, éventuellement combinées à des propriétés hydrophiles, anti-buée, optiques, ...

Des substrats très divers peuvent être envisagés, notamment ceux utilisés
20 dans le domaine des véhicules ou des bâtiments, tels que des vitrages, des matériaux de façade, de bardage, de toiture, de sol, tels que des tuiles, des ardoises, des dalles, des carrelages, et plus généralement tout matériau utilisé dans la construction. Ces matériaux peuvent être ainsi en verre, métal, en vitrocéramique, en céramique, en ciment, en briques, en bois, en pierre ou
25 matériau reconstitué à partir de ces matériaux naturels, en matériau plastique, en matériau fibreux du type laine minérale, notamment pour des procédés de filtration, etc... .

On peut les ranger également en matériaux transparents, utilisés en particulier comme vitrages, tels que des substrats verriers ou en plastique souple
30 ou rigide comme des substrats en polyester ou en acrylate comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les substrats peuvent aussi être rangés dans la catégorie des non ou peu poreux (verre) ou dans la catégorie des matériaux (relativement) poreux tels que des tuiles, les céramiques.

On peut aussi considérer les substrats « mono-matériaux » comme les substrats verriers, ou les substrats comportant une superposition de matériaux, de couches, comme les façades que l'on munit d'un revêtement du type enduit de façade.

5 Il est déjà connu des demandes de brevet internationales WO97/10186 et WO97/10185 des revêtements contenant du TiO_2 cristallisé anatase à propriétés photocatalytiques, revêtements obtenus à partir de la décomposition thermique de précurseurs organo-métalliques appropriés et/ou à partir de particules de TiO_2 « pré-cristallisées » et enrobées dans un liant minéral ou organique.

10 L'invention a alors pour but d'améliorer ces types de revêtement afin que leurs performances photocatalytiques soient prolongées dans le temps, face à des conditions de vieillissement que l'on peut rencontrer dans les diverses applications envisagées.

L'invention a ainsi pour but d'améliorer ces types de revêtements, 15 notamment en conservant ou en augmentant leurs propriétés photocatalytiques tout en augmentant leur durabilité, notamment mécanique ou chimique.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé d'obtention d'un substrat muni sur au moins une partie de sa surface d'un revêtement photocatalytique, des particules cristallisées d'un oxyde d'un métal A à propriétés 20 photocatalytiques étant incorporées audit revêtement à l'aide d'un liant minéral comportant au moins un oxyde d'un métal B présentant également des propriétés photocatalytiques à l'état cristallisé. Ce liant peut également comporter optionnellement au moins un oxyde d'un métal M dépourvu de propriétés photocatalytiques et/ou au moins un composé de Si du type oxyde de 25 silicium SiO_2 . Ce procédé consiste à déposer le revêtement à partir de dispersion(s) en phase liquide contenant :

- ➡ d'une part lesdites particules cristallisées d'oxyde de métal A,
- ➡ d'autre part, au moins un composé précurseur de l'oxyde du métal B du liant minéral, et éventuellement un composé précurseur de l'oxyde du métal M et/ou 30 du composé de Si, et ceci dans une proportion relative définie par un rapport $A/(B + M + \text{Si})$ compris entre 60/40 et 40/60. Ce rapport correspond à celui des poids des métaux A d'une part, et B et optionnellement du métal M et du silicium Si d'autre part, entrant respectivement dans la composition de l'oxyde A sous

forme de particules et dans celle du(des) précurseur(s) de l'oxyde B, et optionnnellement de l'oxyde M et du composé de Si du type SiO_2 .

Avantageusement, les conditions de dépôt/traitement du revêtement sont choisies telles que le liant minéral, et tout particulièrement l'oxyde de B qui en fait partie, est au moins partiellement cristallisé dans le revêtement final.

De préférence, les oxydes des métaux A et B sont choisis parmi l'un au moins des oxydes suivants : oxyde de titane, oxyde de zinc, oxyde d'étain, oxyde de tungstène. Un mode de réalisation particulièrement préféré consiste à choisir les oxydes de A et de B tous deux sous forme d'oxyde de titane (dioxyde de titane), dont la forme cristalline anatase est hautement photocatalytique.

Les oxydes de type M dépourvus de propriétés photocatalytiques intrinsèques sont par exemple l'oxyde d'aluminium ou de zirconium.

Les auteurs de la présente invention ont réussi par ce procédé à concilier deux contraintes jusque-là difficilement conciliables, à savoir performances photocatalytiques et durabilité et plus précisément ils sont parvenus à prolonger dans le temps les propriétés photocatalytiques du revêtement. En effet, il s'est avéré que l'effet catalytique du revêtement est vraisemblablement majoritairement obtenu par les particules que l'on y incorpore qui sont déjà cristallisées, déjà actives sur le plan catalytique au départ. La tentation est d'ailleurs d'en augmenter au maximum la quantité dans le revêtement. Mais de manière étonnante, aussi bien des quantités trop élevées que des quantités trop faibles en particules ne se sont pas avérées appropriées en vue du double but recherché (à savoir à la fois des propriétés photocatalytiques et une durabilité suffisante); l'ajustement du ratio découvert par l'invention étant d'autant moins facile à faire que le taux et le type de particules de l'oxyde de A influent vraisemblablement sur la morphologie du liant comportant l'oxyde de B, l'évolution du caractère photocatalytique plus ou moins prononcé et de son maintien dans le temps du revêtement n'étant pas linéaires en fonction de tel ou tel paramètre.

Le procédé selon l'invention a donc découvert que l'on pouvait sélectionner un rapport $A/(B + M + \text{Si})$ dans une gamme parvenant à concilier au mieux un niveau satisfaisant d'activité photocatalytique et le maintien de ce niveau élevé d'activité photocatalytique dans le temps. Les raisons n'en sont pas

totallement expliquées, tout au moins pour les performances photocatalytiques du revêtement. Il peut être avancé qu'il est avantageux que le liant minéral contribue lui aussi à l'activité du revêtement. A noter en outre que les revêtements obtenus tendent à avoir d'excellentes propriétés optiques, notamment une transmission lumineuse élevée et un niveau de flou très faible.

Les précurseurs évoqués plus haut de l'oxyde B et éventuellement du ou des oxydes M sont avantageusement des composés organo-métalliques susceptibles de se décomposer en oxyde sous l'effet d'un traitement, notamment thermique, approprié. En ce qui concerne le précurseur du composé de Si, notamment du précurseur de SiO_2 , on peut utiliser un composé de la famille des alkoxydes de silicium (silanes).

Avantageusement, le procédé selon l'invention utilise des particules cristallisées de l'oxyde de A (notamment du TiO_2 majoritairement cristallisé sous forme anatase) sous forme d'agglomérats de cristallites, ayant de préférence des agglomérats de taille moyenne d'environ 5 à 80 nm et de cristallites de taille moyenne d'environ 5 à 20 nm (notamment 5 à 10 nm), en dispersion dans une phase liquide, notamment en suspension colloïdale en milieu aqueux ou en dispersion dans au moins un solvant organique. Ces tailles correspondent aux « diamètres » des agglomérats et cristallites en question, en assimilant leurs formes à des sphères (même si ce n'est pas nécessairement le cas, et que notamment, les agglomérats en question peuvent aussi être approximativement de forme lenticulaire ou en forme de bâtonnet). Plutôt que de parler d'agglomérats de cristallites, on peut en fait utiliser une terminologie plus correcte, à savoir que les agglomérats sont des particules, et les cristallites ce que l'on peut désigner sous le terme de domaine de cohérence cristalline. En première approximation, on peut considérer que l'on retrouve dans le revêtement final les mêmes agglomérats, n'ayant subi que peu ou aucune modification structurelle ou dimensionnelle. En fait, on a pu observer que lorsque le procédé d'obtention du revêtement photocatalytique implique un traitement thermique (détaillé par la suite), ce traitement conduisait à modifier structurellement ces particules, avec une augmentation sensible de la taille des cristallites. Par exemple, quand les cristallites de TiO_2 sont au départ de l'ordre de 5 à 10 nm, elles sont généralement dans le revêtement final plutôt de l'ordre de 10 à 20

nm : leur taille a approximativement doublée (facteur 1,5 à 2,5). On trouvera une description détaillée de ces particules par exemple dans la demande WO97/10185 précitée ou dans la demande WO/FR97/02068 du 18 novembre 1997, publiée sous le numéro WO98/23549 ou la demande FR-2 681 534.

5 De préférence, le(s) composé(s) organo-métallique(s) précurseur(s) de l'oxyde de B, et éventuellement de l'oxyde M, sont choisis dans la famille des tétraalkoxydes de forme $M(OR)_4$, avec M le métal en question et R un radical carboné du type alkyl linéaire ou ramifié, tous identiques ou différents, ayant notamment de 1 à 6 C. On peut ainsi citer le tétrabutoxyde ou le
10 tétraisopropoxyde de titane. On peut aussi les choisir parmi les trialkoxydes du type $MR'(OR)_3$, avec R et R' des radicaux identiques ou différents du type de ceux des tétraalkoxydes cités plus haut, ou parmi des halogénures, notamment des chlorures de titane. Ces précurseurs étant hautement hydrolysables et réactifs, on préfère les mettre en solution avec au moins un agent chélatant
15 /stabilisant, par exemple du type β -dicétone tel que l'acétylacétone (2,4-pentanedione), le benzoylacétone (1-phényl-1,3 butanedione), le diisopropylacétylacétone, ou encore l'acide acétique la diéthanamine ou des composés de la famille des glycols tels que l'éthylène glycol ou le tétraoctylène glycol. On ajuste ensuite la concentration en précurseur dans la solution (à un
20 taux d'extrait sec donné par exemple) en effectuant les dilutions appropriées à l'aide de solvant(s) organique(s).

Selon une première variante de l'invention, le liant minéral du revêtement selon l'invention ne comporte que l'oxyde du métal B, le rapport $A/(B + M + Si)$ évoqué plus haut devenant alors plus simplement le rapport A/B .

25 Selon une seconde variante, le liant minéral comporte l'oxyde de métal B, de type TiO_2 , et un composé de silicium, de type SiO_2 , le rapport $A/(B + M + Si)$ devenant alors $A/(B + Si)$.

Le mode de réalisation le plus simple du procédé selon l'invention consiste à déposer le revêtement à partir d'une dispersion contenant le(s)
30 précurseur(s) et d'une dispersion contenant les particules, que l'on prémélange en une dispersion unique avant projection sur le substrat ou immersion de ce dernier dans celle-ci, bien qu'il soit aussi envisageable de faire un dépôt à partir de plusieurs, notamment deux dispersions distinctes, sans prémélange.

Un premier type de technique de dépôt est dit dépôt « à chaud », c'est-à-dire que lors du contact dispersion/substrat, ce dernier est à une température suffisamment élevée pour autoriser la décomposition thermique du (des) précurseur(s) : c'est la technique du type pyrolyse en phase liquide.

5 Un second type de technique est dit dépôt « à froid », c'est-à-dire que lors du contact dispersion/substrat, celui-ci se trouve à température ambiante ou tout au moins à une température trop basse pour provoquer la décomposition du(des) précurseur(s) : ce sont les techniques du type sol-gel, avec un mode de dépôt du type « trempé », « cell-coating », enduction laminaire ou « spray-coating ».

10 Un traitement thermique postérieur à la phase de mise en contact dispersion/substrat est nécessaire dans le cas des dépôts « à froid », pour durcir le revêtement et assurer la complète décomposition des précurseurs. Mais il s'avère aussi avantageux dans le cas des dépôts « à chaud », car il peut
15 améliorer la cohésion du revêtement et favoriser la cristallisation au moins partielle du liant issu de la décomposition du(des) précurseur(s). Ce traitement est notamment effectué à au moins 400°C, par exemple à plus de 450°C, notamment aux environs de 500 à 550°C ; plus particulièrement quand le substrat est apte à supporter ce type de traitement, ce qui est le cas des
20 substrats à matrice verrière, céramique ou vitrocéramique.

L'invention a également pour objet un substrat muni sur au moins une partie de sa surface d'un revêtement photocatalytique incorporant des particules cristallisées d'un oxyde d'un métal A à propriétés photocatalytiques à l'aide d'un liant minéral au moins partiellement cristallisé comportant un oxyde d'un métal B
25 présentant aussi des propriétés photocatalytiques à l'état cristallisé, notamment un substrat obtenu selon le procédé précédemment décrit. Il se caractérise par une porosité élevée, notamment supérieure à 40% et de préférence comprise entre 45 et 65%. Cette porosité a pu être calculée indirectement, par mesure de l'indice de la couche, en comparaison avec ce qu'il devrait être si le matériau
30 était totalement dense. Cette méthode indirecte est assez représentative de la porosité et de la morphologie de surface de la couche, car la mesure d'indice prend également en compte, au moins en partie, le niveau de rugosité de surface de la couche.

(D'autres méthodes indirectes existent également, notamment celles consistant à mesurer le poids du revêtement déposé par unité de surface du substrat, ramené à une épaisseur de revêtement donnée).

En fait, cette haute porosité a de nombreux avantages. Tout d'abord, elle permet de faire chuter l'indice de réfraction du matériau, d'en moduler l'aspect optique. Dans le cas d'un revêtement à base de TiO_2 (c'est-à-dire avec des particules cristallisées TiO_2 majoritairement anatase et un liant à base de TiO_2 , éventuellement combiné avec du SiO_2), faire chuter son indice jusqu'à des valeurs d'au plus 2, notamment de l'ordre de 1,4 à 1,8, de préférence d'environ 1,7 à 1,8, permet d'atténuer très fortement son aspect réfléchissant bien connu.

Par ailleurs, la porosité du revêtement est liée à une rugosité de surface importante, d'où une surface développée du revêtement élevée favorisant son activité photocatalytique.

Enfin, cette rugosité, qui est vraisemblablement dans deux ordres différents comme décrit dans le brevet WO98/23549 précité, donne au revêtement un caractère hydrophile renforcé et durable, ce qui lui confère des propriétés anti-pluie, anti-buée marquées (par étalement des gouttes d'eau en film invisible), et favorise l'élimination des salissures minérales par entraînement par l'eau de pluie. De manière surprenante, cette porosité importante n'a pas entraîné une fragilisation trop importante du revêtement sur le plan mécanique.

L'invention a également pour objet un substrat muni sur au moins une partie de sa surface d'un revêtement à propriétés photocatalytiques incorporant des particules cristallisées d'un oxyde d'un métal A à propriétés photocatalytiques à l'aide d'un liant au moins partiellement cristallisé, comportant au moins un oxyde d'un métal B présentant également des propriétés photocatalytiques à l'état cristallisé, et optionnellement au moins un oxyde d'un métal M dépourvu de propriétés photocatalytiques et/ou un composé du silicium du type oxyde de silicium, notamment obtenu selon le procédé précédemment décrit. Il se caractérise par une proportion relative $A/(B + M + \text{Si})$ entre 60/40 et 40/60, en poids ramené au poids des métaux (et éventuellement du Si) entrant respectivement dans la composition des particules de l'oxyde de A et dans la composition de l'oxyde de B, et éventuellement de l'oxyde de M et du composé de Si du liant minéral.

Il est à noter que dans l'invention, le substrat envisagé peut présenter une certaine porosité, quand il s'agit de tuiles par exemple, ou un aspect fibreux (laine minérale d'isolation par exemple). Quand on dit que le substrat est muni du revêtement photocatalytique, il faut donc comprendre que celui-ci est déposé à sa surface, mais qu'il peut également imprégner celui-ci sur une certaine profondeur s'il est poreux/fibreux. C'est la raison pour laquelle on peut exprimer la quantité de revêtement exposé soit par son épaisseur sur le substrat, quand il est non poreux, par exemple quand il s'agit d'un substrat verrier, ou par une quantité de matière par unité de surface, tout particulièrement quand le substrat présente une certaine porosité.

Le revêtement selon l'invention, qu'il soit obtenu par le procédé décrit plus haut, et/ou qu'il soit conforme aux revêtements dont les caractéristiques intrinsèques ont été décrites plus haut, présente avantageusement la structure suivante (tout particulièrement dans le cas où les oxydes de A et B sont tous les deux à base de TiO_2) : des particules cristallisées de dimensions entre 5 et 80 nm ayant des domaines de cohérence cristalline de dimensions entre 5 et 20 nm (avec les conventions décrites plus haut), et un liant minéral au moins partiellement sous forme de grains qui viennent se placer autour des particules cristallisées, dans les interstices inter-particules, et qui sont d'une dimension moyenne comprise entre 5 et 25 nm, de préférence 10 à 20 nm. Ces « grains » de forme approximativement sphérique ne sont pas totalement cristallisés, cependant vraisemblablement partiellement cristallisés à une échelle très petite difficilement mesurable et viennent ainsi « enrober » les particules et les lier entre elles.

Avantageusement, le substrat selon l'invention est muni du revêtement photocatalytique de l'invention comprenant des particules de TiO_2 essentiellement sous forme anatase et un liant minéral associant du TiO_2 partiellement cristallisé et du SiO_2 . De préférence, le revêtement a un indice d'au plus 2, notamment entre 1,5 et 1,9 ou entre 1,6 et 1,9 ou entre 1,6 et 1,8.

Selon un mode de réalisation, on intercale au moins une couche entre le substrat et le revêtement photocatalytique, couche(s) pouvant avoir différentes fonctions (fonction optique, barrière à des espèces susceptibles de migrer du substrat comme des alcalins, anti-statique, couche d'adhérence, ...).

Il peut s'agir de couches à base de composés de Si, comme Si, SiO₂, SiON, SiOC, Si₃N₄, ou à base d'oxyde métallique éventuellement dopé (SnO₂:F, SnO₂:Sb, ...).

Les substrats munis de tels revêtements ont déjà été évoqués dans le préambule de la présente demande. Ils peuvent comprendre un matériau transparent du type verre, matériau plastique, notamment pour faire partie de vitrages équipant bâtiments ou véhicules, ou d'écrans d'appareils du type télévision, ordinateur, d'écrans tactiles par exemple, de tout vitrage feuilleté ou « monolithique » (c'est-à-dire ne comportant qu'un seul verre ou qu'une seule feuille de matériau plastique). Il est aussi avantageux d'incorporer un substrat transparent muni du revêtement de l'invention dans une structure de vitrage multiple isolant, soit de façon à ce que le revêtement soit sur une face interne du vitrage, soit sur une face externe du vitrage. Il peut s'agir de vitrages isolants conventionnels à une ou plusieurs lames de gaz intercalaire(s), par exemple du type de ceux commercialisés par Saint-Gobain Vitrage sous l'appellation BIVER ou CLIMALIT D, CONTRATHERM, CONTRASONOR, CONTRARISC, ou ceux dits « sous vide » où la lame de gaz intercalaire est remplacée par le vide, comme décrit par exemple dans le brevet EP-645 516. Dans ce dernier cas, notamment, il est particulièrement intéressant de disposer le revêtement en face externe, sur la face du vitrage isolant tournée vers l'extérieur, pour éviter la formation de buée grâce à son caractère hydrophile.

Le revêtement de l'invention est également avantageux pour des parois vitrées de congélateurs/réfrigérateurs. En fait, de nombreux matériaux peuvent servir de substrats au revêtement selon l'invention, par exemple des matériaux en métal, céramique, plastique, ciment et tous les matériaux cités plus haut utilisés en architecture, pour des applications en tant que matériau de façade, de bardage, de toiture tel que des tuiles, des ardoises. Il peut aussi s'agir de matériaux équipant des sols ou des murs d'habitation intérieurs ou extérieurs, comme des dalles, du carrelage.

On peut aussi déposer le revêtement sur des matériaux fibreux du type laine minérale d'isolation thermique et/ou acoustique, ou encore des fibres du type fil textile de renforcement, ces matériaux fibreux peuvent trouver application dans des procédés de filtration par exemple : on peut ainsi exploiter les

propriétés anti-salissures, bactéricides, fongicides, anti-buée du revêtement de l'invention selon les besoins.

L'invention a aussi pour objet la dispersion en phase liquide décrite notamment plus haut et que l'on peut utiliser pour fabriquer le revêtement photocatalytique selon l'invention. Ladite dispersion comprend notamment un solvant choisi parmi l'eau, l'éthylène glycol, l'éthanol, le propylène glycol et leurs mélanges.

La nature de la phase cristalline des particules de dioxyde de titane de la dispersion selon l'invention est, de préférence, majoritairement la forme cristalline anatase. « Majoritairement » signifie que le taux d'anatase des particules de dioxyde de titane du revêtement est supérieur à 50% en masse. De préférence, les particules du revêtement présentent un taux d'anatase supérieur à 80%. Le taux de cristallisation et la nature de la phase cristalline sont mesurés par diffraction RX.

Les dispersions selon l'invention sont généralement obtenus par mélange d'une dispersion des particules de dioxyde de titane et des solutions des composés précurseurs et/ou d'un composé du silicium. On peut, selon la nature des composés utilisés, ajouter également lors de ce mélange des additifs tels que des co-solvants, des tensio-actifs ou des agents de stabilisation. Le mélange peut également être amélioré par agitation de la dispersion par des ultrasons.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs, à l'aide des figures suivantes :

□ **figure 1** : une représentation très schématique de la structure d'un revêtement photocatalytique selon l'invention,

□ **figure 2** : un cliché obtenu par microscopie à balayage électronique (MEB) de la surface d'un revêtement photocatalytique selon l'invention.

Une première série d'exemples concerne le dépôt d'un revêtement 3 dit « anti-salissures » essentiellement à base d'oxyde de titane sur un substrat transparent 1.

Le substrat 1 est en verre plan clair silico-sodo-calcique 15 x 40 cm² et de 4 mm d'épaisseur. Il va de soi que l'invention n'est pas limitée à ce type spécifique de verre. Le verre peut en outre ne pas être plan, mais bombé.

Entre le revêtement 3 et le substrat 1, se trouve une couche mince (optionnelle) 2 à base d'oxycarbure de silicium noté SiOC en vue de constituer une barrière à la diffusion aux alcalins qui est néfaste à la propriété photocatalytique du revêtement, et/ou une couche à fonction optique déposée par exemple de manière connue par une technique de pyrolyse en phase vapeur (CVD) et d'une épaisseur environ 50 nm.

On a utilisé deux procédés de dépôt différents « à froid », à savoir un dépôt par trempé en « cell-coating » avec une vitesse de vidange du bain de l'ordre de 5 à 30 cm/minute, et un dépôt par « spray-coating », c'est-à-dire par pulvérisation liquide à froid. Ces techniques bien connues sont détaillées dans les demandes de brevet référencées plus haut, auxquelles on pourra se reporter.

Les dépôts se font à partir d'une dispersion mélangeant deux solutions/dispersions initiales 1 et 2 :

➡ **solution 1** : c'est la solution contenant le précurseur organo-métallique du liant minéral à base de TiO₂. Il s'agit d'isopropylate de titane Ti(O CH(CH₃)₂)₄, stabilisé avec de l'acétyl acétonate CH₃-CO-CH₂-CO-CH₃, en solution dans de l'éthanol,

➡ **dispersion 2** : c'est la phase liquide en éthylène glycol contenant les particules cristallisées photocatalytiques, de caractéristiques suivantes :

↳ surface spécifique des particules : $\geq 350 \text{ m}^2/\text{g}$

↳ tailles des particules : $\approx 40 \text{ nm}$

↳ tailles des cristallites qui constituent les particules : 7 nm

↳ phase cristalline : anatase à plus de 80%

On ajuste la composition de la dispersion issue du mélange de la solution 1 et de la dispersion 2 pour obtenir le rapport $\text{Ti}_{(2)}/\text{Ti}_{(1)}$ voulu, c'est-à-dire le rapport du poids de titane (2) provenant des particules de la dispersion 2 sur le poids de titane (1) provenant des précurseurs de la solution 1. (Par convention, le rapport peut aussi être celui du poids d'oxyde de titane provenant des particules sur le poids d'oxyde de titane provenant du précurseur métallique en

prenant l'hypothèse que 100% du précurseur est converti en oxyde : cela revient au même).

Les exemples 1 à 7 se rapportent à un dépôt par trempé en cell-coating , à conditions de dépôt comparables, c'est-à-dire avec la même vitesse de vidange du bain (6 cm/minute), et la même concentration en titane (à savoir 3% d'extrait sec, converti en poids d'oxyde) provenant du précurseur dans la solution 1.

A l'issue du dépôt, on fait subir un traitement thermique aux substrats vers 450-500°C pendant au moins 30 minutes.

10 Le tableau 1 ci-dessous regroupe pour chacun d'eux :

- ↳ le rapport $Ti_{(2)}/Ti_{(1)}$ explicité plus haut, sans unité,
- ↳ l'épaisseur (e) du revêtement (3) en nm,
- ↳ la valeur de transmission lumineuse T_L en %, mesurée selon l'illuminant

D_{65} ,

15 ↳ la valeur de « flou » en %, mesurée par le rapport de la transmission diffuse sur la transmission lumineuse intégrée sur tout le domaine visible.

13
TABLEAU 1

	$T_{i(2)}/T_{i(1)}$	$e(\text{nm})$	$T_L (\%)$	flou (%)
EXEMPLE 1	0/100	20	88,5	0,88
EXEMPLE 2	20/80	20 à 30	89,6	0,27
EXEMPLE 3	40/60	40 à 50	89,5	0,76
EXEMPLE 4	50/50	40 à 60	90,2	0,50
EXEMPLE 5	60/40	60	90,5	0,61
EXEMPLE 6	80/20	30 à 40	89,7	0,44
EXEMPLE 7	100/0	30 à 40	90,3	1

Un exemple 8 a été réalisé à partir de la dispersion conforme à celle utilisée pour l'exemple 4, mais déposée sur le substrat par pulvérisation à froid, par une buse de pulvérisation dite « airless » sous une pression de 0,7 bar ($0,7 \cdot 10^5 \text{Pa}$). La couche obtenue, après traitement thermique vers 450-500°C pendant au moins 30 minutes, a une épaisseur d'environ 35 à 60 nm, avec une valeur de T_L de 88,6% et de flou de 0,6% avec les mêmes conventions qu'au tableau 1.

Les exemples 1 à 8 précédents ont été évalués en termes d'activité photocatalytique, avant puis après un traitement visant à simuler un vieillissement accéléré du revêtement.

La mesure de l'activité photocatalytique s'opère de la façon suivante :

- ❶ - test réalisé sur environ 15 cm² de revêtement,
- ❷ - pesée de l'échantillon et mesure de l'épaisseur du substrat, de la T_L et du flou.
- ❸ - dépôt par spray d'une solution d'acide palmitique (8g d'acide pour 1l de chloroforme) distance verre/spray 20 cm, substrat vertical, 3 à 4 passages successifs,
- ❹ - pesée de l'échantillon après dépôt de l'acide palmitique pour évaluer l'épaisseur d'acide déposée en nanomètres,
- ❺ - mesure de flou et de la T_L après dépôt,
- ❻ - mesure de la variation du flou en fonction du temps d'irradiation sous U.V.A. ($\approx 30 \text{ W/m}^2$),

→ ⑦ - détermination graphique du temps au bout duquel le flou a diminué de 50% : temps appelé $T_{1/2}$ (disparition),

→ ⑧ - évaluation de l'activité photocatalytique du revêtement en vitesse de disparition v (en nm/h) défini par :

$$v \text{ (nm/h)} = [\text{épaisseur d'acide palmitique (nm)}] / [2 \times t_{1/2} \text{ (disparition) (h)}]$$

Le vieillissement des revêtements consiste à leur faire subir une abrasion mécanique de la façon suivante :

→ taille de l'échantillon 7 cm x 15 cm

→ charge appliquée : 600 grammes

10 → surface du feutre d'abrasion : 1,5 cm²

→ n cycles (1 cycle = 1 aller-retour de bras porteur du feutre et charge),
avec n = 200 et 500.

Le tableau 2 ci-dessous regroupe pour chacun des exemples :

→ la vitesse de disparition v_1 avant abrasion,

15 → la vitesse de disparition v_2 après 200 cycles,

→ la vitesse de disparition v_3 après 500 cycles

TABLEAU 2

	V1 (0 cycle)	V2 (200 cycles)	V3 (500 cycles)
EXEMPLE 1	20	10	0
EXEMPLE 2	40	5-10	0
EXEMPLE 3	35	-	≈ 10
EXEMPLE 4	70	10-20	≈ 10
EXEMPLE 5	35	-	≈ 5
EXEMPLE 6	20	1-2	0
EXEMPLE 7	20	0	0
EXEMPLE 8	40	-	7

20 Par ailleurs, les analyses ont montré que les revêtements des exemples 3, 4 et 5 présentaient une structure vraisemblablement proche de celle, très simplifiée, représentée à la figure 1 représentant le substrat verrier 1, la couche de SiOC 2 et le revêtement 3. Ce revêtement comporte les particules, agrégats

de cristallites 5 entre lesquels viennent s'agglomérer des grains 4 de TiO_2 amorphes ou légèrement cristallisés qui forment le liant minéral du revêtement.

La figure 2, se rapportant plus précisément à l'exemple 4, est un cliché obtenu par microscopie à balayage électronique donnant une indication sur l'aspect de surface de l'exemple 4 : une surface assez rugueuse, permettant au revêtement d'offrir une surface développée importante.

A noter que l'exemple 4 présente un indice de réfraction d'environ 1,65. En première approximation, on peut donc considérer, sachant que l'indice de réfraction du TiO_2 « massif » est de 2,4, que la porosité du revêtement est d'environ $(2,4-1,65)/(2,4-1)$, c'est-à-dire d'environ 54%. Le revêtement selon l'exemple 4 présente également une forte hydrophilie : exposé à des rayons U.V.A. pendant 20 minutes pour l'activer, on le met dans le noir et on mesure l'angle de contact à l'eau φ régulièrement : cet angle de contact reste inférieur à 10° pendant au moins 20 jours dans le noir.

De ces données peuvent être tirées les conclusions suivantes : ce sont les exemples 3, 4, 5 et 8 et, notamment l'exemple 5 où le rapport $\text{Ti}_{(2)}/\text{Ti}_{(1)}$ est de 50/50 qui cumulent toutes les propriétés recherchées, à savoir :

- une haute T_L , un flou faible, un indice de réfraction inférieur à 2, donnant au revêtement un aspect optique très favorable,

- une activité photocatalytique satisfaisante, qui est toujours présente même après attaque mécanique, ce qui prouve la durabilité des revêtements, et qui permet d'utiliser ces revêtements en conditions réelles, par exemple sur des vitrages en extérieur, en ayant une « durée de vie » acceptable. Ce sont en effet les seuls exemples réalisés qui présentent encore une activité photocatalytique, même modérée, après 500 cycles d'abrasion.

Une seconde série d'exemples concerne le même type de revêtement, à partir des mêmes « solution 1 » et « dispersion 2 ». Les conditions de dépôt sont identiques à celles des exemples 1 à 7 précédentes, à la différence près que maintenant la vitesse de vidange du bain est plus élevée, égale à 24 cm/minute.

Une autre différence concerne le substrat : il s'agit du même verre, mais préalablement recouvert d'une première couche en SiOC de 50 nm déposée par CVD puis d'une seconde couche en oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 450 nm, déposée par pyrolyse de poudre de façon connue. Et dans cette série

d'exemples, la façon d'évaluer la quantité Q de revêtement photocatalytique n'est pas la mesure de son épaisseur mais la quantité de matière par unité de surface du substrat, exprimée en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

L'activité photocatalytique des exemples est mesurée avant tout test d'abrasion, c'est la valeur V_1 explicitée plus haut. La durabilité du revêtement est évaluée qualitativement par simple chiffonnage : "++" signifie que le revêtement résiste très bien, "+" qu'il résiste encore de façon correcte et "-" que le revêtement est (quasiment) parti après chiffonnage.

Le tableau 3 ci-dessous regroupe pour les exemples 9 à 13 le ratio $Ti_{(2)}/Ti_{(1)}$ avec la même signification qu'au tableau 1, la valeur Q, la valeur V_1 , et le test au chiffonnage :

TABLEAU 3

	$Ti_{(2)}/Ti_{(1)}$	$Q(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	$V_1 \text{ (nm/h)}$	Chiffonnage
EXEMPLE 9	0/100	22	18	++
EXEMPLE 10	20/80	24	128	+
EXEMPLE 11	40/60	23	159	+
EXEMPLE 12	50/50	25	231	+
EXEMPLE 13	100/0	23	222	-

On peut voir de ce tableau se dégager la même tendance que pour la première série : à quantité de revêtement déposée identique ou quasiment identique, un optimum se trouve pour les exemples 11 et 12 à ratios $Ti_{(2)}/Ti_{(1)}$ 40/60 et 50/50. Seul l'exemple 12 permet d'avoir une activité photocatalytique au-dessus de 200 et une durabilité correcte.

Une troisième série d'exemples concerne un revêtement utilisant des particules de TiO_2 de la dispersion utilisée dans tous les exemples précédents, mais avec un liant mixte associant du TiO_2 et du SiO_2 .

La solution contenant les précurseurs du liant utilise :

- ➡ comme solvant : de l'éthanol et de l'éthylène glycol en proportions massiques 75/25,
- ➡ comme stabilisant : de l'acétylacétonate,
- ➡ comme précurseur de TiO_2 : du tétrabutoxyde de titane (TBT)
- ➡ comme précurseur de SiO_2 : du tétraéthylorthosilicate (TEOS).

La proportion relative de TBT et de TEOS est ajustée de façon à avoir dans la solution un taux $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ de 15/85 en poids (en ayant la convention que tout le TBT se convertit en TiO_2 et tout le TEOS en SiO_2).

5 Puis on ajoute cette solution à la dispersion de particules utilisée dans les exemples précédents, dans des proportions telles que l'on obtient le rapport r $\text{Ti}(\text{particules})/(\text{Ti précurseur} + \text{Si précurseur})$ voulu. (L'extrait sec de la solution est de 3%).

Les conditions de dépôt et de substrat sont identiques à celles des exemples 9 à 13.

10 Le tableau 4 ci-dessous regroupe les valeurs du rapport r explicité plus haut, de la valeur de vitesse V_1 explicitée plus haut, de la réflexion lumineuse de substrat revêtu R_L (%), et de la variation de T_L (ΔT_L) observée après 500 cycles du test d'abrasion décrit dans le cadre de la première série d'exemples, ainsi que le rapport r_1 qui exprime les quantités de Ti et de Si en poids d'oxyde :

15
$$r_1 = \text{TiO}_2 (\text{particules}) / (\text{TiO}_2 \text{ liant} + \text{SiO}_2 \text{ liant})$$

Il indique également Q_1 la quantité de TiO_2 totale dans le revêtement (particules et TiO_2 issu du précurseur de titane) en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ et Q_2 la quantité (calculée) en poids total du revêtement également en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

TABLEAU 4

	r	r_1	V_1	R_L	ΔT_L	Q_1	Q_2
Exemple 14	45,1/54,9	40/60	8	12,5	0	8,8	18,2
Exemple 15	55,3/44,7	50/50	40	10	1	9,3	16,3
Exemple 16	65/35	60/40	45	14	4	10,1	15,4

20

En ajustant l'extrait sec de la solution et la vitesse de vidange, des revêtements ont été refaits en fixant le rapport r à 55,3/44,7 et en modulant la quantité de revêtement déposée.

25 Le tableau 5 ci-dessous reprend, pour ces exemples supplémentaires issus de l'exemple 15, la quantité Q en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, l'épaisseur correspondante e en nm quand elle a été mesurée, la valeur de V_1 (nm/h), la valeur de R_L et de ΔT_L explicitées plus haut :

TABLEAU 5

	Q	E	V ₁	R _L	ΔT_L
Exemple 15 bis	17	110	42	8,5	1,5
Exemple 15 ter	33	-	88	12,1	2,5
Exemple 15 quater	49	460	130	11	0,8

De cette troisième série d'exemples, on peut voir l'intérêt à ajouter dans le liant un matériau, SiO₂, qui n'intervient pas dans la photocatalyse mais qui permet de mieux homogénéiser le revêtement et qui tend à renforcer sa durabilité. On voit aussi que si le ratio r est déterminant, d'autres paramètres peuvent aussi intervenir, notamment la valeur Q, de préférence comprise entre 15 et 45 µg/cm² pour tenir compte à la fois du coût du revêtement, de l'impact de son épaisseur sur l'aspect optique.

Il va de soi que l'invention ne se limite pas à ces exemples précis. Il est notamment dans le cadre de l'invention d'améliorer encore l'activité photocatalytique des particules 5 en les dopant, en introduisant les dopants dans le réseau cristallin ou en recouvrant les particules desdits dopants, du type Fe, Cu, Ru, Mo, Bi, Ta, Nb, Co, Ni, Va, ... comme décrit dans le brevet WO97/10185 précité.

On peut également dans le cadre de l'invention adjoindre au liant minéral d'autres oxydes non ou peu photocatalytiques à l'état cristallisé, par exemple en ajoutant à la dispersion des précurseurs d'autres oxydes du type SiO₂, tel que le tétraéthoxysilane TEOS.

Le rapport A/(B + M + Si) évoqué plus haut, optimal dans la gamme 40/60 à 60/40, peut aussi, avec un niveau d'exigence moindre, être envisagé dans les gammes 35/65 à 40/60 et 65/35 à 60/40.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un substrat (1) muni sur au moins une partie de sa surface d'un revêtement (3) à propriétés photocatalytiques, des particules cristallisées (4) d'un oxyde d'un métal A à propriété photocatalytique étant
5 incorporées audit revêtement à l'aide d'un liant minéral (5) comportant au moins un oxyde d'un métal B présentant également des propriétés photocatalytiques à l'état cristallisé et optionnellement au moins un oxyde d'un métal M sans propriétés photocatalytiques et/ou au moins un composé de silicium Si du type oxyde de silicium, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement (3) à partir de
10 dispersions en phase liquide contenant :

→ d'une part lesdites particules cristallisées (4) d'oxyde du métal A,

→ d'autre part au moins un composé précurseur de l'oxyde du métal B du liant (5) et éventuellement un composé précurseur de l'oxyde du métal M et/ou du composé de Si, dans une proportion relative $A/(B + M + Si)$ en poids ramené
15 au poids des métaux et entrant respectivement dans la composition de l'oxyde A et du(des) précurseur(s) de l'oxyde du métal B et éventuellement de l'oxyde du métal M et du composé de Si comprise entre 60/40 et 40/60.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le liant minéral (5) se trouve au moins partiellement cristallisé.

20 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2; **caractérisé en ce que** les oxydes des métaux A et B sont choisis parmi un au moins des oxydes suivants : dioxyde de titane, oxyde de zinc, oxyde d'étain, oxyde de tungstène, avec de préférence à la fois les oxydes A et B sous forme d'oxyde de titane.

25 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liant minéral ne comporte que l'oxyde du métal B, la proportion $A/(B + M + Si)$ s'exprimant sous la forme A/B .

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liant minéral comporte l'oxyde du métal B, du type TiO_2 , et un
30 composé de silicium, de type SiO_2 , la proportion $A/(B + M + Si)$ s'exprimant alors sous la forme $A/(B + Si)$.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** utilise des particules cristallisées (4) de l'oxyde A sous forme de

particules, ayant de préférence une taille moyenne d'environ 5 nm à 80 nm et des domaines de cohérence cristalline de taille moyenne d'environ 5 nm à 20 nm, notamment en dispersion dans au moins un solvant organique ou aqueux.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le(s) composé(s) organo-métallique(s) précurseur(s) de l'oxyde B et éventuellement de l'oxyde M sont choisis dans la famille des tétraalcoxydes de formule $M(OR)_4$, des trialcoxydes de formule $MR'(OR)_3$ ou des halogénures métalliques, avec R, R' des radicaux carbonés.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le(s) composé(s) organo-métallique(s) précurseur(s) de l'oxyde B et éventuellement de l'oxyde M sont mis en dispersion dans une phase liquide contenant au moins un agent chélatant/stabilisant.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement par pyrolyse en phase liquide à partir d'une dispersion contenant le(s) précurseur(s) du type composé(s) organo-métallique(s), et les particules cristallisées.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement par une technique de sol-gel avec un mode de dépôt du type trempé, « cell-coating », enduction laminaire, ou pulvérisation à partir d'une dispersion contenant le(s) composé(s) organo-métallique(s) et les particules cristallisées.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** traite thermiquement le revêtement, notamment à au moins 400°C.

12. Substrat (1) muni sur au moins une partie de sa surface d'un revêtement (3) à propriétés photocatalytique incorporant des particules cristallisées (4) d'un oxyde d'un métal A à propriétés photocatalytiques à l'aide d'un liant minéral au moins partiellement cristallisé comportant un oxyde d'un métal B présentant également des propriétés photocatalytiques à l'état cristallisé, et éventuellement au moins un oxyde d'un métal M dépourvu de propriétés photocatalytiques et/ou un composé du silicium du type oxyde de silicium, notamment obtenu conformément au procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit revêtement (3)

présente une porosité calculée par mesure de l'indice de réfraction supérieure à 40%, notamment comprise entre 45 et 65%.

13. Substrat (1) muni sur au moins une partie de sa surface d'un revêtement (3) à propriétés photocatalytiques incorporant des particules cristallisées (4) d'un oxyde d'un métal A à propriétés photocatalytiques à l'aide d'un liant minéral au moins partiellement cristallisé comportant au moins un oxyde d'un métal B présentant également des propriétés photocatalytiques à l'état cristallisé et éventuellement au moins un oxyde d'un métal M dépourvu d'activité photocatalytique et/ou un composé de silicium du type oxyde de silicium, notamment obtenu conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** ledit revêtement (3) contient une proportion relative A (B + M + Si), en poids ramené aux poids des métaux entrant respectivement dans la composition des particules cristallisées de l'oxyde de A et dans la composition de l'oxyde de B et éventuellement de l'oxyde du métal M et/ou du composé de Si du liant minéral, comprise entre 60/40 et 40/60.

14. Substrat (1) selon la revendication 12 ou la revendication 13, **caractérisé en ce que** le revêtement comprend les particules cristallisées, d'une dimension d'environ 5 à 80 nm et de domaines de cohérence cristalline de dimension d'environ 5 nm à 20 nm, et le liant minéral au moins partiellement sous forme de grains, notamment d'une dimension comprise entre 5 et 25 nm, de préférence 10 à 20 nm.

15. Substrat (1) selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** le revêtement comprend des particules cristallisées de TiO_2 essentiellement sous forme anatase et un liant minéral à base de TiO_2 partiellement cristallisé.

16. Substrat selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** le revêtement comprend des particules de TiO_2 essentiellement sous forme anatase et un liant minéral associant du TiO_2 partiellement cristallisé et du SiO_2 .

17. Substrat selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce que** le revêtement a un indice de réfraction d'au plus 2, notamment compris entre 1,5 et 1,9, par exemple entre 1,6 et 1,8.

18. Substrat selon l'une des revendications 12 à 17, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche, notamment à fonction de barrière aux alcalins et/ou à

fonction optique et/ou anti-statique et/ou d'adhérence, est intercalée entre ledit substrat et ledit revêtement à propriétés photocatalytiques, notamment au moins une couche à base de composé de Si comme Si, SiO₂, SiOC, SiON, Si₃N₄, à base d'oxyde métallique éventuellement dopé comme de l'oxyde d'étain dopé au fluor.

19. Substrat selon l'une des revendications 12 à 18 ou obtenu conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins un matériau transparent du type verre ou matériau plastique, notamment pour faire partie de vitrages ou d'écrans d'appareils du type télévision, ordinateur tels que des écrans tactiles.

20. Substrat selon la revendication 19, **caractérisé en ce qu'il** fait partie d'un vitrage isolant, en face interne ou externe, notamment des vitrages isolants conventionnel à lame(s) de gaz intercalaire(s) ou des vitrages isolants « sous vide », ou d'un vitrage feuilleté ou « monolithique ».

21. Substrat selon l'une des revendications 12 à 18 ou obtenu conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'il** est en un matériau du type métal, céramique, matériau de façade, matériau de bardage, matériau de toiture, de sol, tel que des tuiles, des ardoises, de la pierre, du bois, dalles, carrelages, matériau cimentaire, matériau plastique, tout matériau architectural, matériau fibreux du type laine minérale d'isolation thermique et/ou acoustique ou fibre textile.

22. Dispersion en phase liquide comprenant :

→ des particules de dioxyde de titane cristallisé,

→ au moins un composé précurseur d'un oxyde de métal B présentant des propriétés photocatalytiques à l'état cristallisé,

→ éventuellement au moins un composé précurseur d'un oxyde de métal M et/ou un composé du silicium,

caractérisée en ce que les particules, les précurseurs et le composé du silicium sont dans une proportion relative A/(B + M + Si) comprise entre 60/40 et 40/60.

23. Dispersion selon la revendication 22, **caractérisée en ce que** les particules de dioxyde de titane sont majoritairement sous forme cristalline anatase.

24. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, **caractérisée en ce que** les particules de dioxyde de titane présentent une taille moyenne d'environ 5 à 80 nm et un domaine de cohérence cristalline de taille moyenne d'environ 5 à 20 nm.

5 25. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 22 à 34, **caractérisée en ce que** l'oxyde de métal B est choisi parmi : le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de tungstène.

10 26. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, **caractérisée en ce que** l'oxyde de métal M est choisi parmi les oxydes d'aluminium et de zirconium.

27. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, **caractérisée en ce que** les composés précurseurs des oxydes de métal B et M sont des composés organo-métalliques.

15 28. Dispersion selon la revendication 27, **caractérisée en ce que** les composés organo-métalliques sont choisis dans la famille des tétraalkoxydes de formule $X(OR)_4$, des trialkoxydes de formule $XR'(OR)_3$ ou des halogénures métalliques, avec R et R' représentant des radicaux carbonés et X représentant M ou B.

20 29. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 22 à 28, **caractérisée en ce que** le composé du silicium est choisi parmi les alkoxydes de silicium.

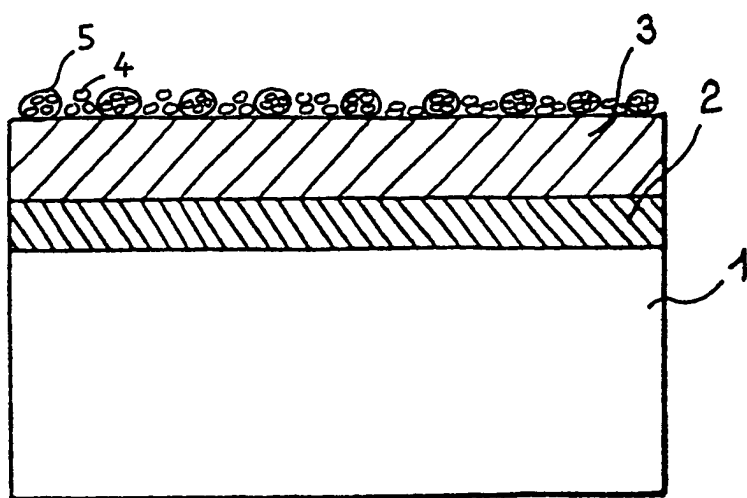
30. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 22 à 29, **caractérisée en ce qu'elle** comprend un agent chélatant/stabilisant.

25 31. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 22 à 30, **caractérisée en ce que** la phase liquide comprend un solvant choisi parmi l'eau, l'éthylène glycol, l'éthanol, le propylène glycol et leurs mélanges.

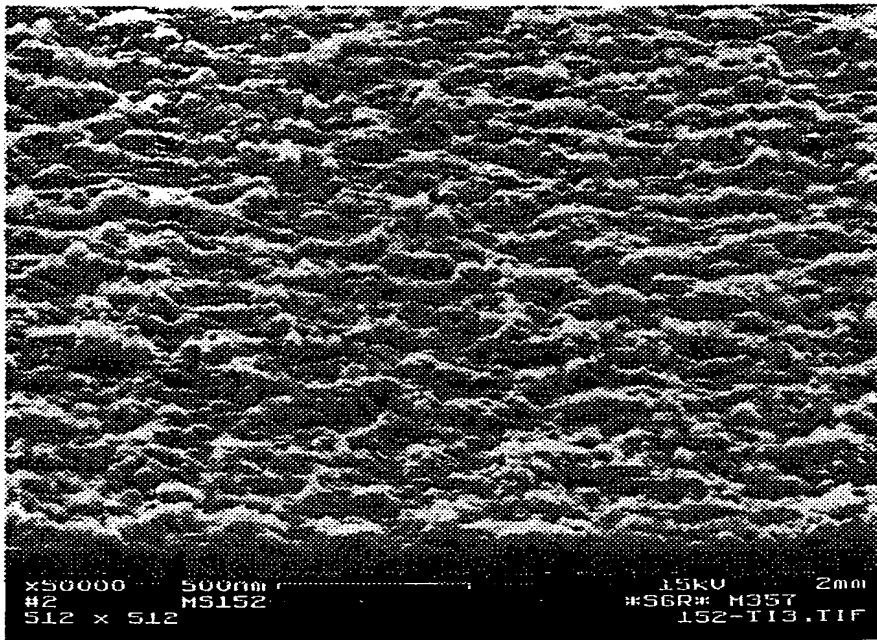
32. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 22 à 30, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

- 30 ➤ des particules de dioxyde de titane cristallisé,
 - du tétrabutoxyde de titane à titre de composé précurseur d'un oxyde de métal B,
 - du tétraorthosilicate à titre de composé du silicium,
- dans une proportion relative $A/(B + Si)$ d'environ 50/50.

1 / 2

FIG. 1

BEST AVAILABLE COPY

FIG-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C03C17/25 C03C17/00 C03C25/02 B01J35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 00198 A (PENTH BERND) 4 January 1996 see claims	1-32
X	WO 97 10185 A (CHARTIER PASCAL ;CHOPIN THIERRY (FR); LEHAUT CORINNE (FR); TALPAER) 20 March 1997 cited in the application see page 2, line 27 - page 4, line 2 see page 4, line 39 - page 5, line 4 see page 19, line 1 - line 9; examples 3,6	1-32
X	WO 97 10186 A (BOIRE PHILIPPE ;TALPAERT XAVIER (FR); SAINT GOBAIN VITRAGE (FR)) 20 March 1997 cited in the application see claims	12-21

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 1999

Date of mailing of the international search report

28/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9600198 A	04-01-1996	DE 4421978 A DE 4437767 A DE 4439722 A EP 0766657 A US 5885657 A	04-01-1996 25-04-1996 15-05-1996 09-04-1997 23-03-1999
WO 9710185 A	20-03-1997	FR 2738836 A FR 2738812 A AU 6992796 A CZ 9800756 A EP 0850203 A PL 325526 A	21-03-1997 21-03-1997 01-04-1997 12-08-1998 01-07-1998 03-08-1998
WO 9710186 A	20-03-1997	FR 2738813 A AU 7087596 A CZ 9800784 A EP 0850204 A PL 325527 A	21-03-1997 01-04-1997 12-08-1998 01-07-1998 03-08-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/00511

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C03C17/25 C03C17/00 C03C25/02 B01J35/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C03C B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 00198 A (PENTH BERND) 4 janvier 1996 voir revendications	1-32
X	WO 97 10185 A (CHARTIER PASCAL ; CHOPIN THIERRY (FR); LEHAUT CORINNE (FR); TALPAER) 20 mars 1997 cité dans la demande voir page 2, ligne 27 - page 4, ligne 2 voir page 4, ligne 39 - page 5, ligne 4 voir page 19, ligne 1 - ligne 9; exemples 3,6	1-32
X	WO 97 10186 A (BOIRE PHILIPPE ; TALPAERT XAVIER (FR); SAINT GOBAIN VITRAGE (FR)) 20 mars 1997 cité dans la demande voir revendications	12-21

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 mai 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/05/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/00511

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9600198 A	04-01-1996	DE 4421978 A	04-01-1996
		DE 4437767 A	25-04-1996
		DE 4439722 A	15-05-1996
		EP 0766657 A	09-04-1997
		US 5885657 A	23-03-1999
WO 9710185 A	20-03-1997	FR 2738836 A	21-03-1997
		FR 2738812 A	21-03-1997
		AU 6992796 A	01-04-1997
		CZ 9800756 A	12-08-1998
		EP 0850203 A	01-07-1998
		PL 325526 A	03-08-1998
WO 9710186 A	20-03-1997	FR 2738813 A	21-03-1997
		AU 7087596 A	01-04-1997
		CZ 9800784 A	12-08-1998
		EP 0850204 A	01-07-1998
		PL 325527 A	03-08-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)